

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-099806

(43)Date of publication of application : 21.04.1998

(51)Int.Cl. B08B 7/00

B01D 11/00

H01L 21/304

// C11D 7/50

(21)Application number : 09-199998 (71)Applicant : TEXAS INSTR INC <TI>

(22)Date of filing : 25.07.1997 (72)Inventor : DOUGLAS MONTE A

TEMPLETON ALLEN C

(30)Priority

Priority number : 96 22811

Priority date : 25.07.1996

Priority country : US

(54) METHOD FOR REMOVING INORGANIC POLLUTANT BY CHEMICAL
DERIVATION AND EXTRACTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable the effective removal of metallic pollutants from a semiconductor wafer by a method in which when inorganic pollutants are removed from the surface of a semiconductor substrate, the pollutants, after being converted by the reaction with a kind of converting agent, are removed by using slovating agent.

SOLUTION: When a semiconductor wafer in which inorganic pollutants exist is cleaned, the wafer is put into a container 16, supercritical fluid (SCF) is sent from a gas storage tank 28 to a storage tank 12 holding a modifying agent through a pressurizing apparatus 34 and a conduit 38, and SCF incorporated with the modifying agent is supplied to the container 16 in the tank 12. Simultaneously with the modification of the pollutants on the wafer by the modifying agent, SCF is sent to the storage tank 14 holding a solvating agent through the conduit 38, and the SCF incorporated with the solvating agent is supplied to the container 16 in the tank 14. In this way, the pollutants are removed from the wafer. The modified pollutants etc., are sent to a container 20 through a pressure-reducing valve 18, and the pollutants are precipitated.

LEGAL STATUS [Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not
reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the approach of removing an inorganic pollutant from the front face
of a semi-conductor base substantially Make said inorganic pollutant react with
at least one kind of inversion agent, and said inorganic pollutant is converted by
it. It is removed covering said converted inorganic pollutant over at least one

kind of solvent agent. The removal approach of an inorganic pollutant of said solvent agent containing in the first supercritical fluid in that case, and becoming altitude from many processes said whose converted inorganic pollutants are fusibility to said solvent agent much more than said inorganic pollutant.

[Claim 2] The approach according to claim 1 of choosing an inversion agent from an acid, a base, a chelating agent, a ligand agent, a halogen content agent, and the group that consists of those combination.

[Claim 3] the first supercritical fluid -- supercritical CO₂ it is -- approach according to claim 1.

[Claim 4] The method according to claim 1 of being located on a front face substantially [the oxide with which an inorganic pollutant exists automatically on a base].

[Claim 5] The method according to claim 1 of making the second supercritical fluid contain an inversion agent.

[Claim 6] the second supercritical fluid -- supercritical CO₂ it is -- approach according to claim 1.

[Claim 7] The method according to claim 1 of performing the process to which an inorganic pollutant is made to react with at least one kind of inversion agent, and the process which removes it by covering said converted inorganic pollutant over at least one kind of solvent agent to coincidence.

[Claim 8] The approach according to claim 1 of choosing a solvent agent from the group which consists of polar gas, nonpolar gas, polar supercritical fluid, nonpolar supercritical fluid, a polar substance, the nonpolar matter, a surface active agent, detergent, amphoteric, or a chelating agent.

[Claim 9] The approach according to claim 1 an inorganic pollutant is a metal contamination.

[Claim 10] In the approach of removing a metal pollutant from the front face of a semi-conductor base substantially Make said metal pollutant react with at least one kind of inversion agent, and said metal pollutant is converted by it. Also for **, said inversion agent is the first supercritical CO₂. It is removed containing in the fluid and covering said converted metal pollutant over at least one kind of solvent agent. Said solvent agent is the second supercritical CO₂ in that case. The removal approach of a metal pollutant of containing in the fluid and becoming altitude from many processes said whose converted metal pollutants are fusibility to said solvent agent much more than said metal pollutant.

[Claim 11] The method according to claim 10 of performing the process to which a metal pollutant is made to react with at least one kind of inversion agent, and the process which removes it by covering said converted metal pollutant over at least one kind of solvent agent to coincidence.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to removing the inorganic pollutant of the front face of the semi-conductor structure about semiconductor device manufacture and processing.

[0002]

[Description of the Prior Art] For example, in manufacture of an integrated circuit and a liquid crystal display, since contamination of a base and a next semi-conductor layer causes many problems, it should be lessened as much as possible. The examples of such contamination are a residual particle, the organic substance, and a metal. Furthermore, the pollutant may be located on the front face of a semi-conductor layer, or they may be located between a semi-conductor layer and other layers (for example, oxide layer). Typically, the wet process is used in manufacture of a semiconductor device. The wet defecating methods are a series of particle removal and a metal removal process, and consist of a process which rinses among them, performs a process and finally performs a desiccation process. As for desiccation, it is typical to

attain by rinsing a wafer for the fog of the elevated-temperature isopropyl alcohol steam which rotates a wafer, blows away the liquid on a wafer, or condenses on the surface of a wafer, and replaces water.

[0003] This type of the wet defecating method has an especially serious fault, this kind of especially almost all the metal removal approach (approach using strong acid nature mixture typically) adds a particle on the surface of a wafer, and a particle removal process (typically, it consists of using basicity / oxidizer mixture) adds a metal on the surface of a wafer. Furthermore, since almost all the wet defecating method is; liquid surface tension which requires costs for abandonment of the caustification study matter used by the; wet defecating method which requires costs for obtaining the wet chemical of :electronic grade which has the fault which causes the following problem, ; which cannot attain wet chemical cleaning to a configuration object with a big aspect ratio like a slot easily to details -- harmony with all desiccation processings (processing used much more frequently in semi-conductor processing) is lacked. Therefore, it may come to be polluted with a metal by final rinse, although a result which gives a residual metal will be brought and a reverse approach will result in lessening a particle further on the other hand following a metal removal process, if a particle removal process is performed.

[0004] Supercritical fluid (namely, supercritical carbon dioxide) attracts the

attention latest [many]. Especially this is applied in a field including coffee caffeine removal and dry cleaning of linen / fine clothing. Furthermore, it is supercritical CO₂ for removing an organic pollutant from a semiconductor wafer. It can use. International Journal of Environmentally Conscious Design & Manufacturing, Vol.2, and p.83 Reference (applying a supercritical carbon dioxide to removing an organic compound with low volatility from whenever [middle (1993)] has described the best thing). However, supercritical CO₂ Generally it is considered that it is not effective for removing an inorganic pollutant (namely, metal) from a semiconductor wafer.

[0005] It is related with other fields and a certain group's researchers are supercritical CO₂ about vegetation. It applied and the approach of removing a metal from vegetation was discovered by neutralizing a metal by the chelating agent. "Toxic metal extracted with supercritical carbon dioxide" (Toxic Metals Extracted with Supercritical Carbon Dioxide) C&EN by Elizabeth K. Wilson (Elizabeth K.Wilson) Refer to 27, April 15 (1996), and a U.S. Pat. No. 5,356,538 specification. However, this research, "it is hardly helpful for carrying out the solvation of the just charged heavy metal ion in itself [nonpolar supercritical CO₂]. However, if a metal is first neutralized by the chelating agent, researchers will have discovered further that the solvation of them can be carried out, and that solvent power will increase dramatically if a chelating agent is fluorinated. It

is described as " (above 27). However, there are some problems in this approach. In the first place, it is difficult to remove a non-charged metal. To the second, the non-fluorinating chelating agent is expensive. Extensive composition of a fluorination chelating agent requires costs for the third. Fluorination and a non-fluorinating chelating agent have very high toxicity, and require [fourth] costs for purification and abandonment. The range of the metal which can carry out a solvation to the fifth easily by the fluorination chelating agent is restricted. Diffusion of the non-chelating metal to the inside of a lower semi-conductor base will become [sixth] destructive if the methodology of this reference is used.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is giving the approach of removing a metal pollutant from a semiconductor wafer. Other purposes of this invention are to give the approach of removing an inorganic pollutant from a semiconductor wafer.

[0007]

[Means for Solving the Problem] When it summarizes, one mode of this invention solves the problem included in carrying out chemistry denaturation of ionicity and the neutral light **** heavy inorganic (metal) matter, and is in the approach of making it into fusibility by putting these ionicity and the neutral light

**** heavy inorganic (metal) matter to a nontoxic solvent pure to the conventional cheap altitude. The approach of this invention includes the process which originally changes chemically the metal inorganic pollutant on the front face of a certain oxide (it lies on a semi-conductor base). While putting the front stirrup which it is desirable to attain using the modifier/chemical of the very large range as for this, and is put to supercritical fluid (preferably CO₂), change of the metal may break out. Next, about the metal which changed chemically, it is supercritical CO₂. It puts to the idiomatic solvent blended inside. Finally the chemical change metal which carried out the solvation idiomatically is removed in supercritical CO₂ medium. The important description of this invention is supercritical CO₂, if an inorganic pollutant does not cause a chemical change in advance. It does not dissolve into a fluid but is in removing with a solvent the inorganic pollutant which changed chemically to the chemical change process and coincidence.

[0008] In the approach one mode of this invention removes an inorganic pollutant from the front face of a semi-conductor base substantially Make said inorganic pollutant react with at least one kind of inversion agent, and said inorganic pollutant is converted by it. It is removed covering said converted inorganic pollutant over at least one kind of solvent agent. In that case, said solvent agent contains in the first supercritical fluid (preferably supercritical CO

2), and said converted inorganic pollutant is in the approach of being fusibility of consisting of many processes, to said solvent agent at altitude further rather than said inorganic pollutant. As for an inversion agent, it is desirable to be chosen from an acid, a base, a chelating agent, a ligand agent, a halogen content agent, and the group that consists of those combination. As for an inorganic pollutant, it is desirable that it is located in a front face substantially [the original oxide which lies on a base], and it consists of a metal pollutant. an inversion agent -- desirable -- supercritical CO₂ it is -- you may make it contain in the second supercritical fluid The process to which an inorganic pollutant and at least one kind of inversion agent are made to react, and the process which removes it by covering the converted inorganic pollutant over at least one kind of solvent agent may be performed being simultaneous or one by one. A solvent agent is preferably chosen from the group which consists of polar gas, nonpolar gas, polar supercritical fluid, nonpolar supercritical fluid, a polar substance, the nonpolar matter, a surface active agent, detergent, ampholite, or a chelating agent.

[0009] In the approach still more nearly another mode of this invention removes a metal pollutant from the front face of a semi-conductor base substantially Make said metal pollutant react with at least one kind of inversion agent, and said metal pollutant is converted by it. It removes it, said inversion agent also

containing ** in the first supercritical CO₂ fluid, and also covering said converted metal pollutant over at least one kind of solvent agent. Said solvent agent is the second supercritical CO₂ in that case. It contains in the fluid and said converted metal pollutant is in the approach of being fusibility of consisting of many processes, to said solvent agent at altitude further rather than said metal pollutant. The process to which a metal pollutant and at least one kind of inversion agent are made to react, and the process removed by covering the converted metal pollutant over at least one kind of solvent agent may be performed being simultaneous or one by one.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Drawing 1 has illustrated the processor which can be used for enforcing the approach of this invention. The sample (semiconductor wafer with which an inorganic pollutant exists) which should be made clarification is paid into a container 16. Supercritical fluid (it is CO₂ preferably gas) is supplied from a gasholder 28. The tank is connected to the pressurizer 34 by the conduit 30 which has a bulb 32, and the pressurizer increases the pressure of gas to a pressure higher than about 70 to 75 atmospheric pressure at temperature higher than about 32 degrees C, and forms supercritical fluid. Supercritical fluid (SCF) passes along a bulb 36 and a conduit 38, and it is sent to the tank 12 holding the modifier (a kind or variety) of a solid-state; a liquid, or a

gas (when bulbs 1 and 3 open and the bulb 2 has closed). Possible modifiers are enumerated behind. It serves to incorporate the modifier to SCF by making a modifier pass SCF. SCF with which the modifier was blended comes out of a tank 12, and goes into a container 16. SCF mixture and an inorganic contamination are introduced and it results in denaturing an inorganic contamination.

[0011] Simultaneous in the denaturation of the inorganic contamination on the semi-conductor sample by the modifier, after that, SCF passes along a bulb 36 and a conduit 38, and is sent to the tank 14 holding the solvent agent of a solid-state, a liquid, or a gas. This closes bulbs 1, 3, and 5, and is attained by opening bulbs 2, 4, and 6. By letting SCF pass to a solvent agent, it serves to incorporate a solvent agent to SCF. SCF with which the solvent agent was blended comes out of a tank 14, and goes into ** 16. SCF mixture and the inorganic denatured contamination are introduced, and it results in removing a denaturation inorganic pollutant from the front face of a sample (preferably semiconductor wafer) by it.

[0012] The inorganic contaminant and CO₂ which denaturalized It is taken out, a reducing valve 18 is passed and an inorganic contaminant precipitates in a container 20. Next, CO₂ Gas is recycled to a tank 28 through a conduit 26 with a pump 24. An inorganic pollutant can be taken out through a conduit 22.

[0013] One mode of this invention is in the approach of removing an inorganic pollutant (preferably metal) from the top molecular layer of conductivity, semi-conductor nature, or an insulating layer. Generally a "top matter layer" points out the crowning 5 of the layer, and, generally the layer consists of an oxide (probably original a certain oxide layer).

[0014] Generally, this mode of this invention is in the approach of removing by carrying out chemistry inversion to another matter with which the solubility to that solvent became still higher, in order for the solvent in supercritical fluid (preferably supercritical CO₂) to remove that mineral matter for the inorganic pollutant which includes a metal from the front face or base front face of the oxide which grew on the base, and which exists automatically later. Especially the approach of this mode makes an inorganic pollutant and an inversion agent react preferably. Include the process which removes the converted inorganic pollutant product with a solvent (solvent contained in supercritical fluid like CO₂ completely [preferably] partially). an inversion agent -- an acid (preferably KCN, HF, HCl, or KI) and a base (it OH(s) desirable -- NH₄ --) KOH or NF₃, a chelate and (or) a ligand agent (preferably JI beta ketone), or a halogen content agent (preferably CO, NH₃, NO, COS, NH₄OH, water, or H₂O₂) is sufficient. An inversion agent may be blended for an inversion agent into steamy exposure, plasma exposure, or supercritical fluid (preferably CO₂), and you may introduce

into a semiconductor wafer by putting a wafer to this merge object. A solvent Polar gas (preferably CO, COS, NO, NH₃, or NF₃), Nonpolar gas (2 preferably N₂, H₂O or F₂), a polarity SCF (preferably NO₂) nonpolar [SCF] (preferably CO₂) and a polar substance (desirable -- water and ethanol --) a methanol, an acetone or a glycol, and the nonpolar matter (desirable -- a tetrahydrofuran --) or dimethylformamide, a wetting agent, detergent, and ampholite (desirable -- sodium dodecyl sulfate --) You may consist of quaternary ammonium salt or cation nature, anion nature, nonionic, a dipolar ion nature wetting agent, or a chelating agent (preferably beta-diketone, fluorination, or non-fluorinating crown ether).

[0015] Although the special mode of this invention was indicated here, they should not interpret it as what limits the range of this invention. Many modes of this invention will look at the methodology of this invention, and will become clear to this contractor. The range of this invention is limited by only the claim.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the rough schematic diagram of the sample defecation approach

of following the mode of this invention.

[Description of Notations]

12 Modifier Tank

14 Solvent Agent Tank

16 Container for Defecation

24 Pump

28 Gasholder

34 Supercritical Fluid Pressurizer

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-99806

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

B 0 8 B 7/00

B 0 8 B 7/00

B 0 1 D 11/00

B 0 1 D 11/00

H 0 1 L 21/304

3 4 1

H 0 1 L 21/304

3 4 1 M

3 4 1 V

// C 1 1 D 7/50

C 1 1 D 7/50

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-199998

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月25日

(31) 優先権主張番号

0 2 2 8 1 1

(32) 優先日

1996年7月25日

(33) 優先権主張国

米国 (U S)

(71) 出願人 590000879

テキサス インストルメンツ インコーポ
レイテッド

アメリカ合衆国テキサス州ダラス, ノース
セントラルエクスプレスウェイ 13500

(72) 発明者

モンテ エイ. ダグラス

アメリカ合衆国テキサス州コッペル, フード
ドライブ 627

(72) 発明者

アレン シー. テンプルトン

アメリカ合衆国テキサス州プリンス頓,
ヨークシャー ドライブ 201, ナンバー
5

(74) 代理人

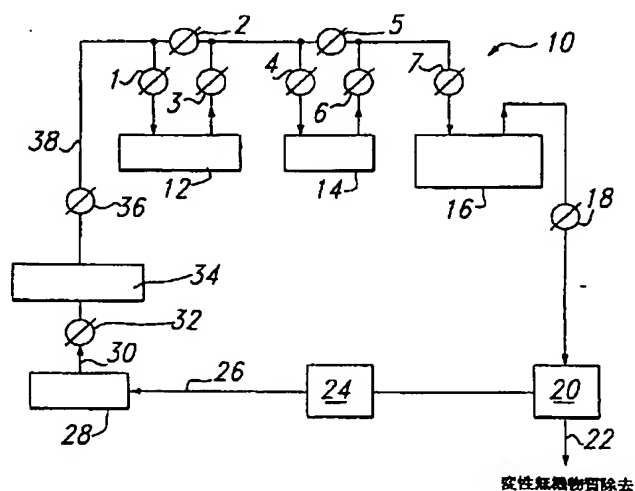
弁理士 浅村 皓 (外2名)

(54) 【発明の名称】 化学的誘導及び抽出による無機汚染物質の除去方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体ウェーハから無機汚染物質、特に金属汚染物質を除去する方法を提供する。

【解決手段】 実質的に半導体基体の表面から無機汚染物質を除去する方法において、前記無機汚染物質を少なくとも一種類の転化剤と反応させ、それによって前記無機汚染物質を転化し、前記転化した無機汚染物質を少なくとも一種類の溶媒剤にかけてそれを除去し、その際、前記溶媒剤が第一超臨界流体中に含有されており、前記転化した無機汚染物質が前記無機汚染物質よりも一層高度に前記溶媒剤に対し可溶性である、諸工程からなる無機汚染物質の除去方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 実質的に半導体基体の表面から無機汚染物質を除去する方法において、前記無機汚染物質を少なくとも一種類の転化剤と反応させ、それによって前記無機汚染物質を転化し、前記転化した無機汚染物質を少なくとも一種類の溶媒剤にかけてそれを除去し、その際、前記溶媒剤が第一超臨界流体中に含有されており、前記転化した無機汚染物質が前記無機汚染物質よりも一層高度に前記溶媒剤に対し可溶性である、諸工程からなる無機汚染物質の除去方法。

【請求項 2】 転化剤を、酸、塩基、キレート剤、リガンド剤、ハロゲン含有剤、及びそれらの組合せからなる群から選択する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 第一超臨界流体が超臨界 CO_2 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】 無機汚染物質が、基体上に自然に存在する酸化物の実質的に表面上に位置している、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】 転化剤を第二超臨界流体に含有させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】 第二超臨界流体が超臨界 CO_2 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】 無機汚染物質を少なくとも一種類の転化剤と反応させる工程と、前記転化した無機汚染物質を少なくとも一種類の溶媒剤にかけることによりそれを除去する工程を同時に行う、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】 溶媒剤を、極性ガス、非極性ガス、極性超臨界流体、非極性超臨界流体、極性物質、非極性物質、表面活性剤、清浄剤、両性物質又はキレート剤からなる群から選択する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】 無機汚染物質が金属汚染物である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】 実質的に半導体基体の表面から金属汚染物質を除去する方法において、前記金属汚染物質を少なくとも一種類の転化剤と反応させ、それによって前記金属汚染物質を転化し、然も、前記転化剤が第一超臨界 CO_2 流体中に含有されており、前記転化した金属汚染物質を少なくとも一種類の溶媒剤にかけてそれを除去し、その際、前記溶媒剤が第二超臨界 CO_2 流体中に含有されており、前記転化した金属汚染物質が前記金属汚染物質よりも一層高度に前記溶媒剤に対し可溶性である、諸工程からなる金属汚染物質の除去方法。

【請求項 11】 金属汚染物質を少なくとも一種類の転化剤と反応させる工程と、前記転化した金属汚染物質を少なくとも一種類の溶媒剤にかけることによりそれを除去する工程を同時に行う、請求項 10 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体装置製造及び処理に関し、特に半導体構造体の表面の無機汚染物質を除去することに関する。

【0002】

【従来の技術】 例えば、集積回路及び液晶表示器の製造では、基体及び後の半導体層の汚染は多くの問題を起こすので、出来るだけ少なくしておくべきである。そのような汚染の例は、残留粒子、有機物、及び金属である。更に、汚染物質は半導体層の表面上に位置していることがあり、或はそれらは半導体層と他の層（例えば、酸化物層）の間に位置することがある。典型的には、半導体装置の製造では湿式処理が用いられている。湿式清浄化法は、一連の粒子除去及び金属除去工程で、それらの間に濯ぎ工程を行い、最後に乾燥工程を行う工程からなる。乾燥はウェーハを回転し、ウェーハ上の液体を吹き飛ばすか、又はウェーハの表面で凝縮し、水と置き換わる高温イソプロピルアルコール蒸気の霧でウェーハを濯ぐことにより達成するのが典型的である。

【0003】 この型の湿式清浄化法は、特に重大な欠点をもち、特にこの種の殆どの金属除去方法（典型的には、強酸性混合物を用いる方法）は、ウェーハの表面に粒子を付加し、粒子除去工程（典型的には、塩基性／酸化剤混合物を用いることからなる）はウェーハの表面に金属を付加する。更に、殆どの湿式清浄化法は次の問題を起こす欠点を有する：電子グレードの湿式化学物質を得るのに費用がかかる；湿式清浄化法で用いられる苛性化学物質の廃棄に費用がかかる；液体表面張力のため、溝のような大きなアスペクト比を持つ形状物に対する湿式化学的清浄化を細部まで達成しにくい；全ての乾燥処理（半導体処理では一層頻繁に用いられる処理）との調和が欠如している。従って、金属除去工程に続き、粒子除去工程を行うと残留金属を与える結果になり、一方逆の方法は粒子を一層少なくする結果になるが、最終的濯ぎにより金属で汚染されるようになることがある。

【0004】 超臨界流体（即ち、超臨界二酸化炭素）は、最近多くの注目を集めている。このことは、特にコーヒーのカフェイン除去及びリネン／ファイン衣類のドライクリーニングを含めた分野で当てはまる。更に、半導体ウェーハから有機汚染物質を除去するのに超臨界 CO_2 を用いることができる。International Journal of Environmentally Conscious Design & Manufacturing, Vol. 2, p. 83 (1993) (中程度から低い揮発性を持つ有機化合物を除去するのに超臨界二酸化炭素を適用するのが最も良いことを述べている) 参照。しかし、超臨界 CO_2 は、半導体ウェーハから無機汚染物質（即ち金属）を除去するには効果的でないと一般に見做されている。

【0005】 他の分野に関し、或るグループの研究者達は植物を超臨界 CO_2 につけ、キレート剤で金属を中和することにより植物から金属を除去する方法を発見し

た。エリザベス K. ウィルソン(Elizabeth K. Wilson)による「超臨界二酸化炭素により抽出した毒性金属」(Toxic Metals Extracted with Supercritical Carbon Dioxide)、C & E N 27, April 15, (1996)、及び米国特許第 5, 356, 538 号明細書参照。しかし、この研究は、「非極性超臨界 CO_2 それ自体は正に帯電した重金属イオンを溶媒和するのには殆ど役に立たない。しかし、金属を先ずキレート剤で中和するならばそれらを溶媒和できること、更に溶解力はキレート剤がフッ素化されると劇的に増大することを研究者達は発見している。」と述べている(上記 27)。しかし、この方法には幾つかの問題がある。第一に、非帯電金属を除去するのが難しい。第二に、非フッ素化キレート剤は高価である。第三に、フッ素化キレート剤の大量合成は費用がかかる。第四に、フッ素化及び非フッ素化キレート剤は極めて毒性が高く、精製及び廃棄に費用がかかる。第五に、フッ素化キレート剤により容易に溶媒和することができる金属の範囲が限られている。第六に、下の半導体基体中への非キレート化金属の拡散は、この文献の方法論を用いると、壊滅的になるであろう。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、半導体ウェーハから金属汚染物質を除去する方法を与えることである。本発明の他の目的は、半導体ウェーハから無機汚染物質を除去する方法を与えることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】要約すると、本発明の一つの態様は、イオン性及び中性の軽質及び重質無機(金属)物質を化学変性することに含まれる問題を解決し、これらのイオン性及び中性の軽質及び重質無機(金属)物質を従来の安価な高度に純粋な非毒性溶媒に曝すことにより可溶性にする方法にある。本発明のその方法は、本来ある酸化物(半導体基体の上に横たわる)の表面上の金属無機汚染物質を化学的に変える工程を含む。これは、非常に広い範囲の変性剤/化学物質を用いて達成するのが好ましく、超臨界流体(好ましくは CO_2)に曝す前又は曝す間にその金属の変化が起きることがある。次に化学的に変化した金属を、超臨界 CO_2 内に配合した慣用的溶媒に曝す。最後にその慣用的に溶媒和した化学変化金属を超臨界 CO_2 媒体中に除去する。本発明の重要な特徴は、無機汚染物質が事前に化学変化を起こさないと超臨界 CO_2 流体中に溶解せず、化学的に変化した無機汚染物質を、その化学的変化工程と同時に溶媒により除去することにある。

【0008】本発明の一つの態様は、実質的に半導体基体の表面から無機汚染物質を除去する方法において、前記無機汚染物質を少なくとも一種類の転化剤と反応させ、それによって前記無機汚染物質を転化し、前記転化した無機汚染物質を少なくとも一種類の溶媒剤にかけて

それを除去し、その際、前記溶媒剤が第一超臨界流体(好ましくは超臨界 CO_2)中に含有されており、前記転化した無機汚染物質が前記無機汚染物質よりも一層高度に前記溶媒剤に対し可溶性である、諸工程からなる方法にある。転化剤は、酸、塩基、キレート剤、リガンド剤、ハロゲン含有剤、及びそれらの組合せからなる群から選択されるのが好ましい。無機汚染物質は、基体の上に横たわる本来の酸化物の実質的に表面に位置しており、それが金属汚染物質からなるのが好ましい。転化剤は、好ましくは超臨界 CO_2 である第二超臨界流体中に含有させてもよい。無機汚染物質と少なくとも一種類の転化剤とを反応させる工程、及び転化した無機汚染物質を少なくとも一種類の溶媒剤にかけることによりそれを除去する工程を同時に又は順次行なってもよい。好ましくは溶媒剤は、極性ガス、非極性ガス、極性超臨界流体、非極性超臨界流体、極性物質、非極性物質、表面活性剤、清浄剤、両性物質、又はキレート剤からなる群から選択される。

【0009】本発明の更に別の態様は、実質的に半導体基体の表面から金属汚染物質を除去する方法において、前記金属汚染物質を少なくとも一種類の転化剤と反応させ、それによって前記金属汚染物質を転化し、然も、前記転化剤が第一超臨界 CO_2 流体中に含有されており、前記転化した金属汚染物質を少なくとも一種類の溶媒剤にかけてそれを除去し、その際、前記溶媒剤が第二超臨界 CO_2 流体中に含有されており、前記転化した金属汚染物質が前記金属汚染物質よりも一層高度に前記溶媒剤に対し可溶性である、諸工程からなる方法にある。金属汚染物質と少なくとも一種類の転化剤とを反応させる工程、及び転化した金属汚染物質を少なくとも一種類の溶媒剤にかけることにより除去する工程を、同時に又は順次行なってもよい。

【0010】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の方法を実施するのに用いることができる処理装置を例示している。清浄にすべき試料(無機汚染物質が存在する半導体ウェーハ)を、容器16中に入れる。超臨界流体(好ましくは CO_2 ガス)をガス貯槽28から供給する。その貯槽はバルブ32を有する導管30により加圧装置34へ接続されており、その加圧装置はガスの圧力を約 32°C より高い温度で約 $70\sim 75$ 気圧より高い圧力へ増大し、超臨界流体を形成する。超臨界流体(SCF)は、バルブ36及び導管38を通り、固体、液体、又は気体の変性剤(一種又は多種)を保持する貯槽12へ送られる(バルブ1及び3が開き、バルブ2が閉じている場合)。可能な変性剤は後に列挙する。SCFを変性剤に通過させることによりその変性剤をSCFへ取り込む働きをさせる。変性剤が配合されたSCFは貯槽12を出て容器16に入る。SCF混合物及び無機汚染物が導入され、無機汚染物を変性させる結果になる。

【0011】変性剤による半導体試料上の無機汚染物の変性と同時に又はその後で、SCFはバルブ36及び導管38を通り、固体、液体、又は気体の溶媒剤を保持する貯槽14へ送られる。これはバルブ1、3、及び5を閉じ、バルブ2、4、及び6を開けることにより達成される。溶媒剤にSCFを通すことにより、溶媒剤をSCFへ取り込む働きをさせる。溶媒剤が配合されたSCFは貯槽14を出て室16に入る。SCF混合物及び変性した無機汚染物が導入され、それによって試料（好ましくは半導体ウェーハ）の表面から変性無機汚染物質を除去する結果になる。

【0012】変性された無機汚染物質及びCO₂は取り出され、減圧バルブ18を通過し、無機汚染物質が容器20中で沈澱する。次にCO₂ガスをポンプ24により導管26を通り貯槽28へ再循環する。無機汚染物質は、導管22を通過して取り出すことができる。

【0013】本発明の一つの態様は、伝導性、半導体性、又は絶縁性層の頂部分子層から無機汚染物質（好ましくは金属）を除去する方法にある。「頂部物質層」は、一般にその層の頂部5を指し、その層は一般に酸化物（恐らく本来ある酸化物層）からなる。

【0014】一般に本発明のこの態様は、基体上に成長した自然に存在する酸化物の表面又は基体表面から金属を含めた無機汚染物質を、その無機物質を超臨界流体（好ましくは超臨界CO₂）中の溶媒により後で除去するためにその溶媒に対する溶解度が一層高くなった別の物質へ化学転化することにより除去する方法にある。特に、この態様の方法は、好ましくは、無機汚染物質と転化剤とを反応させ、その転化した無機汚染物質生成物を溶媒（好ましくは完全に又は部分的にCO₂のような超臨界流体内に含まれている溶媒）により除去する工程を含む、転化剤は酸（好ましくはKCN、HF、HCl、又はKI）、塩基（好ましくはNH₄OH、KOH、又はNF₃）、キレート及び（又は）リガンド剤（好まし

くはジβケトン）、又はハロゲン含有剤（好ましくはCO、NH₃、NO、COS、NH₄OH、水、又はH₂O₂）でもよい。転化剤を、蒸気露出、プラズマ露出、又は超臨界流体（好ましくはCO₂）中に転化剤を配合し、この併合物にウェーハを曝すことにより半導体ウェーハに導入してもよい。溶媒は極性ガス（好ましくはCO、COS、NO、NH₃、又はNF₃）、非極性ガス（好ましくはN₂、H₂、O₂、又はF₂）、極性SCF（好ましくはNO₂）、非極性SCF（好ましくはCO₂）、極性物質（好ましくは水、エタノール、メタノール、アセトン、又はグリコール）、非極性物質（好ましくはテトラヒドロフラン、又はジメチルホルムアミド）、表面活性剤、清浄剤、両性物質（好ましくはドデシル硫酸ナトリウム、第四級アンモニウム塩、又は陽イオン性、陰イオン性、非イオン性、又は両性イオン性表面活性剤）、又はキレート剤（好ましくはβ-ジケトン、フッ素化又は非フッ素化クラウンエーテル）からなっているもよい。

【0015】本発明の特別な態様をここに記載したが、それらは本発明の範囲を限定するものと解釈すべきではない。本発明の多くの態様が、本発明の方法論を見て当業者には明らかになるであろう。本発明の範囲は特許請求の範囲によってのみ限定されるものである。

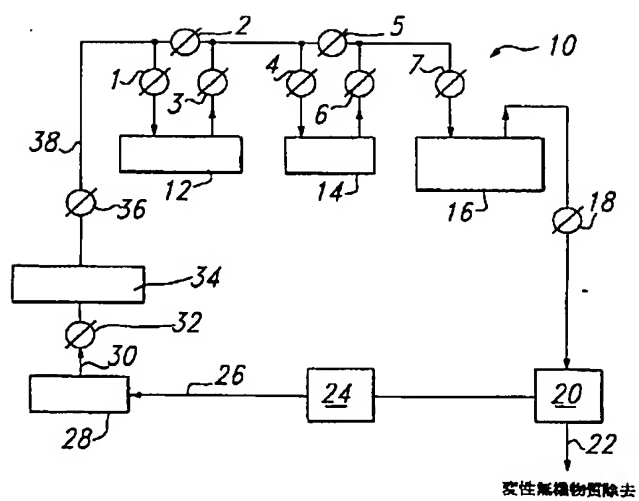
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の態様に従う試料清浄化方法の概略的系統図である。

【符号の説明】

- 12 変性剤貯槽
- 14 溶媒剤貯槽
- 16 清浄化用容器
- 24 ポンプ
- 28 ガス貯槽
- 34 超臨界流体加圧装置

【図1】



拒絶理由通知書

特許出願の番号	特願 2004-225263	
起案日	平成 19 年 5 月 31 日	
特許庁審査官	栗山 卓也	9628 3K00
特許出願人代理人	船橋 國則 様	
適用条文	第 29 条第 2 項	

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から 60 日以内に意見書を提出して下さい。

理 由

この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前に日本国内又は外国において、頒布された下記 of 刊行物に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第 29 条第 2 項の規定により特許を受けることができない。

記 (引用文献等については引用文献等一覧参照)

- ・請求項 1、2、5～9
- ・引用文献等 1～4

備考

引用文献 1～4 のものも、超臨界流体に助剤としてアンモニウム水酸化物、アルカノールアミンを添加して半導体装置等の構造体の表面処理を行う方法と認められる。助剤としてフッ化アミン、フッ化水素酸を選択することは、当業者が必要に応じて適宜なし得る事項と認められる。また、これらの添加物質の濃度範囲は、当業者が適宜設定し得るものと認められる。

また、該方法をマイクロマシンの構造体の表面処理に適用することは、当業者が適宜なし得ることと認められる。

- ・請求項 3、4
- ・引用文献等 1～4

備考

超臨界流体の温度・圧力は、当業者が必要に応じて適宜設定し得るものと認め

られる。

<付記>

本願の特許請求の範囲及び明細書に記載された「超臨界流体は40℃以上、8MPa以上に保持される」との記載は、本願の原出願である特願平2002-021097号の出願当初明細書又は図面の記載の範囲内のもではないから、本願は適法な分割出願とは認められない。したがって、本願の提出日をその出願日と認定した。

引用文献等一覧

1. 特開平10-135170号公報
2. 特開平10-099806号公報
3. 特開2002-237481号公報
4. 特開2002-222786号公報

先行技術文献調査結果の記録

・調査した分野

IPC H01L 21/304
 B08B 7/00

・先行技術文献

補正の参考となるような先行技術文献は発見しなかった。

この先行技術文献調査結果の記録は、拒絶理由を構成するものではない。

この拒絶理由通知についてお問い合わせ、あるいは面接のご希望がある場合には、下記の連絡先までご連絡下さい。

P. 3

連絡先：特許庁特許審査第二部生活機器 栗山卓也 TEL 03-3581-1101内線3332

部長／代理

審査長／代理

審査官

審査官補

井上 哲男

栗山 卓也

8 9 1 8

9 6 2 8
